

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 11 815 A 1**

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 11 815.1
25. 3. 81
25. 2. 82

⑤ Int. Cl. 3:
C 08 G 69/34
C 08 G 73/06
C 08 G 69/48
C 08 L 77/08
C 08 J 3/04
C 08 L 27/08

DE 31 11 815 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
25.03.80 IT 20888A-80

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑦① Anmelder:
Chem-Plast S.p.A., Milano, IT

⑦④ Vertreter:
Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Finsterwald, M.,
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München; Grämkow, W.,
Dipl.-Ing., 7000 Stuttgart; Heyn, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
8000 München; Rotermund, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 7000
Stuttgart

⑤④ **Haftverbesserer für Plastisole**

Die Haftung von Plastisolen an keine oder nur eine geringe Haftung aufweisenden Oberflächen kann durch Zugabe von Verbindungen zu Plastisolen verbessert werden, welche einen hohen Gehalt an Amingruppen, Amidbrücken als solchen oder als Imidazolinringe liefern, wobei dieser Zusatz in vergleichsweise geringen Konzentrationen relativ zu den betreffenden Plastisolen erfolgt, wodurch die Haftung verbessert wird, während die anderen physikalischen Eigenschaften der Plastisole unverändert bleiben. (31 11 815 -

DE 31 11 815 A 1

BEST AVAILABLE COPY

PATENTANWÄLTE

35-03-01

3111815

MANITZ, FINSTERWALD & GRÄMKOW

CHEM-PLAST S.p.A.
Piazza Vetra 21
MILAN / ITALIEN

DEUTSCHE PATENTANWÄLTE
DR. GERHART MANITZ · DIPL.-PHYS.
MANFRED FINSTERWALD · DIPL.-ING., DIPL.-WIRTSCH.-ING.
WERNER GRÄMKOW · DIPL.-ING.
DR. HELIANE HEYN · DIPL.-CHEM.
HANNES-JÖRG ROTERMUND · DIPL.-PHYS.

BRITISH CHARTERED PATENT AGENT
JAMES G. MORGAN · B. SC (PHYS.), D. M. S.

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

8000 MÜNCHEN 22 · ROBERT-KOCH-STRASSE 1
TELEFON (089) 22 42 11 · TELEX 05-29 672 PATMF
TELEGRAMME INDUSTRIEPATENT MÜNCHEN

IHR ZEICHEN

UNSER ZEICHEN

Lo/Sv-C 3842

DATUM

25. März 1981

Haftverbesserer für Plastisole

Patentansprüche:

1. Polyaminoamidharze und Polyaminoamidoimidazolinharze, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhalten worden sind durch Kondensation von:
 - (a) 0,0 bis 0,5 Äquivalenten von Polycarbonsäuren, herührend aus der Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren mit einer Zusammensetzung innerhalb der folgenden Bereiche: 0 bis 2 % Monomeren, 58 % bis 98 % Dimeren und 2 % bis 40 % Trimeren, und
 - (b) 0,5 bis 1 Äquivalent an Bicarbonsäuren, mit 1 bis 2 Äquivalenten an aliphatischen Polyaminen der folgenden allgemeinen Formel:



worin x, y und n gleiche oder voneinander verschiedene, ganze Zahlen größer 2 sind.

2. Harze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Bicarbonsäuren gesättigte oder ungesättigte aliphatische Säuren mit einer geraden oder verzweigten Kette von nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen verwendet worden sind.
3. Harze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Bicarbonsäuren cycloaliphatische, gesättigte oder ungesättigte Säuren verwendet worden sind.
4. Harze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Bicarbonsäuren aromatische Säuren verwendet worden sind.
5. Harze nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als aliphatische Bicarbonsäuren Adipinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Trimethyladipinsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure verwendet worden sind.
6. Harze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als cycloaliphatische Bicarbonsäuren Hexahydrophthalsäure oder Tetrahydrophthalsäure verwendet worden sind.
7. Harze nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als aromatische Bicarbonsäuren Phthalsäure, Isophthalsäure oder Tetraphthalsäure verwendet worden sind.
8. Epoxyaddukte, hergestellt durch Behandlung irgendeines der Polyaminoamid- und Polyaminoamidoimidazolinharze nach Anspruch 1 mit Epoxyharzen.

9. Addukte nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Epoxyharz der Diglycidyläther von p,p'-Isopropylidenbiphenol verwendet worden ist.
10. Ketoimine, hergestellt durch Behandlung irgendeines der Polyaminoamid- und Polyaminoamidoimidazolinharze nach Anspruch 1 mit Ketonen.
11. Ketoimine nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Keton Methyläthylketon verwendet worden ist.
12. Polyaminoamidharze und Polyaminoamidoimidazolinharze, deren Epoxyaddukte und Ketoimine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegen.
13. Harze, Epoxyaddukte und Ketoimine nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Konzentration zwischen 10 Gew.-% und 95 Gew.-% aufgelöst vorliegen.
14. Harze, Epoxyaddukte und Ketoimine nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Benzylalkohol als Lösungsmittel vorliegen.
15. Harze, Epoxyaddukte und Ketoimine, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der Arbeitsweise eines der Beispiele 6 bis 12 hergestellt worden sind.
16. Haftverbesserer für Plastisole, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Polyaminoamid- oder Polyaminoamidoimidazolinharz oder irgendeinem ihrer Epoxyaddukte oder einem entsprechenden Ketoimin nach einem der vorhergehenden Ansprüche bestehen.

2.03.81

3111815

- 4 -

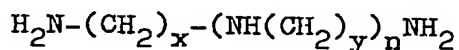
17. Plastisole, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Haftverbesserer ein Harz oder ein Epoxyaddukt hiervon oder ein entsprechendes Ketoimin nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthalten.

Es ist bekannt, daß Plastisole im wesentlichen aus einer flüssigen Dispersion eines pulverförmigen Polymerisates in einem Weichmacher bestehen, in welchem das Polymerisat bei Zimmertemperatur nicht nennenswert löslich sein muß.

Wenn Plastisole der Einwirkung von Wärme bzw. Hitze unterworfen werden, wird eine Auflösung des Polymerisates in dem Weichmacher unter damit verbundener Bildung einer mehr oder weniger elastischen, homogenen Masse beobachtet.

Plastisole werden hauptsächlich als wärmeisolierende und schallisolierende Schichten, beispielsweise in der Kraftfahrzeugindustrie, durch Auftragung auf Metalloberflächen unterschiedlicher Arten eingesetzt, wobei die Hafteigenschaften hiervon jedoch sehr schlecht sind. Es ist seit langem aufgrund allgemeiner Erfahrung bekannt, daß eine solche Haftung verbessert wird, wenn Plastisole durch Polyamidharze ergänzt werden, welche homogen hierin dispergiert sein können. Gemäß Stand der Technik haben sich als am geeignetsten für diesen Zweck die Polyaminoimid- und Polyaminamidoimidazolinharze, hergestellt durch Kondensation von aliphatischen Polyaminen mit Polycarbonsäuren, wie sie durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhalten werden, die hiermit erhaltenen Addukte mit Epoxyharzen und die Ketoimine, welche durch Behandlung dieser Harze mit Ketonen hergestellt werden können, herausgestellt.

Die zuvorgenannten, aliphatischen Polyamine besitzen die allgemeine Formel:

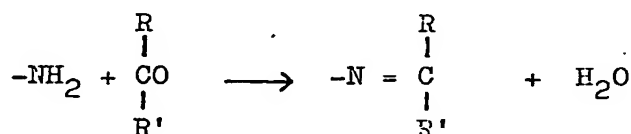


worin x, y und n gleiche oder voneinander verschiedene ganze Zahlen größer 2 bedeuten.

Diese Polycarbonsäuren, welche durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhalten werden, setzen sich aus Mischungen von Polymerisaten von ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen zusammen und besitzen eine Zusammensetzung, welche in den folgenden Bereichen liegt: 0 % bis 2 % Monomere, 58 % bis 98 % Dimere und 2 % bis 40 % Trimere.

Die von den zuvorgenannten Harzen abstammenden Epoxyaddukte werden durch Reaktion solcher Harze mit Epoxyendgruppen enthaltenden Produkten wie den Polyglycidyläthern von Polyhydroxyphenolen erhalten.

Die Ketoimine werden durch Behandlung der zuvorgenannten Harze mit Ketonen erhalten, wobei die primären Amingruppen in Ketoiminingruppen unter Abspaltung von Wasser nach der folgenden Reaktionsgleichung umgewandelt werden:



Es wurde jedoch experimentell bestätigt, daß mit den bekannten Polyaminoamid- und Polyaminoamidoimidazolinharzen der zuvorgenannten Art und mit den Addukten und den Ketoaminen, die heraus erhalten werden können, schlechte Ergebnisse erhalten werden, da trotz der Steigerung der Haftkraft des Plastisols bei Erhöhung der zugesetzten Harzmenge eine solche Menge in der Praxis einen bestimmten Wert nicht übersteigen kann, oberhalb dessen bestimmte Eigenschaften des Plastisols wie die Auftragbarkeit und der Zusammenhalt des fertigen Beschichtungsproduktes verändert werden. Zusätzlich ist noch in Betracht zu ziehen, daß die Verwendung solcher Harze in hohen Mengen wirtschaftlich nicht vertretbar ist.

25.7.51

3111815

- 7 -

Die Eigenschaft der Verbesserung der Haftung von Plastisolen durch Polyaminoamidharze und Polyaminoamidoimidazolinharze und deren Addukten mit Epoxyharzen wurden bei der Untersuchung einer Anzahl von verschiedenen Produkten durch praktisches Probieren entdeckt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Hafteigenschaften von Plastisolen zu verbessern.

Es wurde nun gefunden, daß die Hafteigenschaften der Harze in der Praxis eine Funktion ihres Gehaltes von Amingruppen und Amidbrücken als solchen und zu Imidazolinringen umgewandelten Gruppen und Brücken wie im Fall der Polyaminoamidoimidazolinharze ist, und daß die Aktivität solcher Verbindungen als Haftverbesserer für solche Harze infolgedessen eine spezifische Funktion ihres Gehaltes von Amingruppen, Amidbrücken und Imidazolinbrücken ist. Gemäß der Erfindung werden daher Polyaminoamidharze oder Polyaminoamidoimidazolinharze hergestellt, welche sich durch eine hohe Anzahl von Amingruppen und Amidbrücken als solchen oder in Form von Imidazolinbrücken auszeichnen, wobei diese in den Plastisolen dispergierbar sind und diesen ausgezeichnete Hafteigenschaften erteilen, selbst wenn solche Verbesserer oder Promotoren in niedrigen Konzentrationen vorliegen.

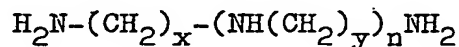
Unter Verwendung von Harzen der zuvor beschriebenen Art hätten solche Harze beim Versuch zur Lösung dieses Problems in solch großen Mengen zur Erzielung zufriedenstellender Ergebnisse hinsichtlich der Haftverbesserung verwendet werden müssen, daß diese großen Harzmengen andere grundlegende Eigenschaften der Plastisole irreversibel verschlechtert hätten.

Gemäß der Erfindung werden Polyaminoamid- und Polyaminoamidoimidazolinharze bereitgestellt, welche hauptsächlich

zur Verwendung als Haftverbesserer für Plastisole geeignet sind, die sich durch einen hohen Gehalt an Amidgruppen, Amidbrücken als solchen oder in Form von Imidazolinringen auszeichnen und die erhalten wurden durch Kondensation von:

- a) 0 bis 0,5 Äquivalenten von Polycarbonsäuren, abstammend aus der Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren mit einer Zusammensetzung innerhalb der folgenden Bereiche: 0 % bis 2 % Monomere; 58 % bis 98 % Dimere und 2 % bis 40 % Trimere, und
- b) 0,5 bis 1 Äquivalenten von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Bicarbonsäuren mit einer geraden oder verzweigten Kette von nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und/oder gesättigten oder ungesättigten, cycloaliphatischen Bicarbonsäuren und/oder aromatischen Bicarbonsäuren, mit:

1 bis 2 Äquivalenten von aliphatischen Polyaminen der folgenden allgemeinen Formel:



worin x, y und n gleiche oder voneinander verschiedene ganze Zahlen von größer 2 sind.

Die erfindungsgemäßen Harze zeichnen sich daher dadurch aus, daß sie Kondensationsderivate von Bicarbonsäuren sind. Falls diese Säuren in Mischung mit Fettsäuren, welche polymerisiert wurden, gemäß a) der zuvor gegebenen Definition vorliegen, sind solche Bicarbonsäuren in der Mischung in einer Menge von wenigstens 50 % der Äquivalente solcher Fettsäuren vorhanden.

Solche Bicarbonsäuren können sein: aliphatische, geradkettige oder verzweigte Säuren mit gesättigter oder ungesättigter Kette, welche nicht mehr als 12 Kohlenstoffatome besitzen wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure,

Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure (Korksäure), Azelainsäure, Sebacinsäure, Trimethyladipinsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, oder es können gesättigte oder ungesättigte Bicarbonsäuren wie Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder aromatische Bicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure sein.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Epoxyaddukte, welche durch Behandlung dieser Polyaminoamid- oder Polyaminoamidoimidazolinharze mit Epoxyharzen wie dem Diglycidyläther von p,p'-Isopropylidenbisphenol erhalten wurden. Weiterhin umfaßt die Erfindung die entsprechenden Ketoimine, welche durch Behandlung der Harze mit Ketonen wie Methyläthylketon erhalten wurden.

Die erfindungsgemäßen Harze, ihre Addukte und Ketoimin-derivate können als Haftverbesserer für Plastisole verwendet werden, und zwar entweder als solche oder in Lösung. Sowohl die Konzentration der Lösung und die Art des verwendeten Lösungsmittels können in Übereinstimmung mit der Viskosität der Harze und deren Löslichkeit variiert werden.

Lösungsmittel, welche für diesen Zweck geeignet sind, können aus einem großen Bereich von organischen Verbindungen wie Kohlenwasserstoffen, deren chlorierten Derivaten oder Nitroderivaten, Alkoholen, Polyolen, Estern, Ketonen, Aminen und Amiden ausgewählt werden. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Benzylalkohol.

Zum besseren Verständnis wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze im folgenden anhand der Beispiele 6 bis 12 näher erläutert.

Die Herstellung von Harzen gemäß Stand der Technik ist anhand der Beispiele 1 bis 5 gezeigt, wobei diese Beispiele 1 bis 5 Vergleichsbeispiele sind, um einen Vergleich zwi-

schen den erfindungsgemäßen Harzen, wie im folgenden noch dargelegt, zu geben.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Polyaminoamidharz aus polymerisierten Fettsäuren

285 Gew.-Teile = 1 Äquivalent polymerisierter Fettsäuren, erhalten aus ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen und folgender Zusammensetzung: 1 Gew.-% Monomere, 77 Gew.-% Dimere und 22 Gew.-% Trimere, wurden unter Rühren mit 131,4 Gew.-Teilen = 1,8 Äquivalent Triäthylentetramin bis zum Erreichen einer Temperatur von 220°C erhitzt, und das Gemisch wurde auf einer solchen Temperatur gehalten, bis 18 Gew.-Teile Wasser ausgetrieben worden waren, danach wurde das Erhitzen unterbrochen. Das auf diese Weise erhaltene Harz wurde in 170 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst, um die Viskosität zu erniedrigen und das Harz leicht und homogen in dem Plastisol dispergierbar zu machen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Epoxyaddukt eines Polyaminoamidharzes aus polymerisierten Fettsäuren

100 Gew.-Teile der entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 erhaltenen Lösung wurden mit 3,5 Gew.-Teilen des Diglycidyläthers von p,p'-Isopropylidenbiphenol und 1,5 Gew.-Teilen Benzylalkohol versetzt. Danach wurde die Masse für wenigstens eine Stunde auf eine Temperatur von etwa 100°C gehalten.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Ketoimin eines Polyaminoamidharzes aus polymerisierten Fettsäuren

Es wurde ein Polyaminoamidharz mit den gleichen Ausgangsmaterialien in gleichen Mengen und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt. Vor der Auflösung in Benzylalkohol wurden 288 Gew.-Teile (4 mol) Methyläthyl-

keton und 74 Gew.-Teile Cyclohexan (Wassermitschleppmittel) zugesetzt. Die Masse wurde zum Sieden gebracht, und das Destillat wurde rückgeführt, so daß Wasser je nach seiner Bildung entfernt wurde. Die Behandlung wurde fortgeführt, bis keine Bildung von Wasser mehr erfolgte, danach wurden der Überschuß des Methyläthylketons und das Cyclohexan abdestilliert. Das Produkt wurde dann in 187 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Polyaminoamidoimidazolinharz aus polymerisierten Fettsäuren

285 Gew.-Teile = 1 Äquivalent von polymerisierten Fettsäuren, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurden, wurden unter Rühren mit 131,4 Gew.-Teilen = 1,8 Äquivalent Triäthylentetramin bis zum Erreichen einer Temperatur von 260°C erhitzt, diese Temperatur wurde aufrechterhalten, bis 27 Gew.-Teile Wasser entfernt worden waren, dann wurde das Erhitzen unterbrochen. Das so erhaltene Harz wurde in 165 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Epoxyaddukt eines Polyaminoamidoimidazolinharzes

Die entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 4 erhaltene Lösung wurde in der gleichen Weise, wie in Beispiel 2 beschrieben, behandelt.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Polyaminoamidharz aus polymerisierten Fettsäuren und einer aliphatischen Bicarbonsäure

85,5 Gew.-Teile = 0,3 Äquivalent polymerisierte Fettsäuren wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind, sowie 51,1 Gew.-Teile = 0,7 Äquivalent Adipinsäure wurden mit 131,4 Gew.-Teilen = 1,8 Äquivalent Triäthylentetramin in der für Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt. Das so erhaltene Harz wurde in 107 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)Epoxyaddukt eines Polyaminoamidharzes aus polymerisierten Fettsäuren und einer aliphatischen Bicarbonsäure

Die gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 6 erhaltene Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)Ketoimin eines Polyaminoamidharzes aus polymerisierten Fettsäuren und einer aliphatischen Bicarbonsäure

Ein Polyaminoamidharz wurde entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 6 aus den gleichen Ausgangsmaterialien in den gleichen Mengen und unter denselben Bedingungen hergestellt. Vor der Auflösung in Benzylalkohol wurde die Ketoiminierungsbehandlung gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 3 durchgeführt, danach wurde das erhaltene Produkt in 123 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)Polyaminoamidoimidazolinharz aus polymerisierten Fettsäuren und einer aliphatischen Bicarbonsäure

Die gleichen Mengen der in Beispiel 6 angegebenen Substanzen wurden entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 4 behandelt. Das so erhaltene Harz wurde in 99 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)Epoxyaddukt eines Polyaminoamidoimidazolinharzes aus polymerisierten Fettsäuren und einer aliphatischen Bicarbonsäure

Die nach der Arbeitsweise von Beispiel 9 erhaltene Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)Polyaminoamidharz aus polymerisierten Fettsäuren und einer aromatischen Bicarbonsäure

85,5 Gew.-Teile = 0,3 Äquivalent von polymerisierten Fettsäuren (wie in Beispiel 1 beschrieben) und 58,1 Gew.-Teile = 0,7 Äquivalent Isophthalsäure zusammen mit 131,4 Gew.-Teilen = 1,8 Äquivalent Triäthylentetramin wurden entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 behandelt. Das so erhaltene Harz wurde in 110 Gew.-Teilen Benzylalkohol aufgelöst.

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)Epoxyaddukt eines Polyaminoamidharzes aus polymerisierten Fettsäuren und einer aromatischen Bicarbonsäure

Die entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 9 erhaltene Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt.

Alle Produkte der zuvorgenannten Beispiele wurden in Lösungen von Harzen oder Addukten mit 70 %iger Konzentration in Benzylalkohol, wobei dieser sowohl als Lösungsmittel als auch als Dispersionsmittel wirkte, eingesetzt.

Vergleichstests wurden zur Bestimmung der Größe der Haftverbesserung der Harze bei Plastisolen, d.h. auf haftfördernde Wirkung, durchgeführt. Die Harze waren entsprechend den Arbeitsweisen der zuvorgenannten Beispiele hergestellt worden.

Alle Tests wurden mit einem Plastisol der folgenden prozentualen Zusammensetzung, bezogen auf Gewicht, durchgeführt:

Polyvinylchlorid	33 Gew.-%
Diöctylphthalat	34 Gew.-%
Titandioxid	8 Gew.-%
Kaolin	10 Gew.-%
kolloidales Siliziumdioxid	0,5 Gew.-%
Diglycidyläther von	
1,4-Butandiol	0,4 Gew.-%
Haftverbesserer	1 Gew.-%

Die Tests wurden so durchgeführt, daß zwei Stahlplatten mit einer Größe von 100 x 25 mm, die mit Schmirgelpapier aufgeraut und mit einer Schicht des zu untersuchenden Plastisols mit einer Dicke von 2 mm beschichtet worden waren, einem Zugscherbeanspruchungstest unterzogen wurden, wobei die Plastisolfläche 250 mm² betrug und das Plastisol bei 140°C für 30 Minuten eingebrannt worden war.

Die unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 12 hergestellten Produkte erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

TABELLE

<u>Haftverbesserer</u>		<u>Durchschnittliche Zugscherbeanspruchung</u>	
		<u>Durchschnittswert von 5 Tests</u>	
		kPa	(kg/cm ²)
Beispiel	1	353	(3,6)
"	2	402	(4,1)
"	3	735	(7,5)
"	4	451	(4,6)
"	5	471	(4,8)
"	6	1717	(17,5)
"	7	1776	(18,1)
"	8	2766	(28,2)
"	9	1854	(18,9)
"	10	1913	(19,5)
"	11	1697	(17,3)
"	12	1756	(17,9)

Die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Produkte, d.h. die Haftverbesserer der Beispiele 6 bis 12, dem Plastisol eine Zugscherspannungsfestigkeit erteilen, welche wesentlich besser als mit Produkten des Standes der Technik erzielten Werten ist, d.h. mit Produkten der Beispiele 1 bis 5, wobei die Dosierungsmengen des Haftverbesserers relativ zu dem Plastisol für alle Beispiele gleich waren.

Dies zeigt, daß die gemäß der Erfindung hergestellten Harze ebenso wie ihre Epoxy- und Ketoiminderivate in der Lage sind, das Ausmaß der Haftung von Plastisolen an metallischen Oberflächen zu verbessern, selbst bei niedrigen Konzentrationen, bei denen keine Gefahren bestehen, die anderen Eigenschaften der Plastisole wie die Auftragbarkeit und die Kohäsion der fertigen Überzüge aufs Spiel zu setzen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.